

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 802 089

②1 N° d'enregistrement national : **99 15483**

⑤1 Int Cl⁷ : A 61 K 7/13

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 08.12.99.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 15.06.01 Bulletin 01/24.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : ALLARD DELPHINE et LEGRAND
FREDERIC.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L OREAL.

⑤4 COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES COMPRENANT UN POLYMERE
EPAISSISSANT A SQUELETTE AMINOPLASTE-ETHER.

⑤7 L'invention concerne une composition de teinture
d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fi-
bres kératiniques humaines telles que les cheveux, compren-
nant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un
colorant d'oxydation, et en outre un polymère épaississant
à squelette aminoplaste-éther.

L'invention concerne également les procédés et disposi-
tifs de teinture mettant en oeuvre ladite composition.

FR 2 802 089 - A1



**COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION POUR FIBRES KERATINIQUES
COMPRENANT UN POLYMERE EPAISSISSANT A SQUELETTE
AMINOPLASTE-ETHER.**

- 5 La présente invention concerne une composition de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins un colorant d'oxydation et au moins un polymère épaississant à squelette aminoplaste-éther.
- 10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions de teinture contenant des précurseurs de colorants d'oxydation, généralement appelés "bases d'oxydation", en particulier des ortho- ou para- phénylènediamines, des ortho- ou para- aminophénols, et des bases hétérocycliques.
- 15 Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des composés initialement peu ou pas colorés qui développent leur pouvoir tinctorial au sein du cheveu en présence d'agents oxydants en conduisant à la formation de composés colorés. La formation de ces composés colorés résulte, soit d'une condensation oxydative
- 20 des "bases d'oxydation" sur elles-mêmes, soit d'une condensation oxydative des "bases d'oxydation" sur des composés modificateurs de coloration, ou "coupleurs", qui sont généralement présents dans les compositions tinctoriales utilisées en teinture d'oxydation et sont représentés plus particulièrement par des métaphénylènediamines, des méta-aminophénols et des métadiphénols, et
- 25 certains composés hétérocycliques.
- La variété des molécules mises en jeu, qui sont constituées d'une part par les "bases d'oxydation" et d'autre part par les "coupleurs", permet l'obtention d'une palette très riche en coloris.
- 30 Pour localiser le produit de coloration d'oxydation à l'application sur les cheveux afin qu'il ne coule pas sur le visage ou en dehors des zones qu l'on se propose de teindre, on a jusqu'ici eu recours à l'emploi d'épaississants traditionnels tels

que l'acid polyacrylique réticulé, les hydroxyéthylcelluloses, certains polyuréthanes, les cirés ou encore à des mélanges d'agents tensio-actifs non-ioniques de HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance), qui, convenablement choisis, engendrent l'effet gélifiant quand on les dilue au moyen d'eau et/ou d'agents
5 tensio-actifs.

Cependant, la demanderesse a constaté que les systèmes épaississants mentionnés ci-dessus ne permettaient pas d'obtenir des nuances puissantes et chromatiques de faibles sélectivités et de bonnes ténacités tout en assurant un
10 bon état cosmétique à la chevelure traitée. Par ailleurs, elle a également constaté que les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi contenant le ou les colorants d'oxydation, et les systèmes épaississants de l'art antérieur ne permettaient pas une application suffisamment précise sans coulures ni chutes de viscosité dans le temps.

15

Or, après d'importantes recherches menées sur la question, la Demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir des compositions de teinture d'oxydation prêtes à l'emploi qui ne coulent pas et restent donc bien localisées au point d'application, et qui permettent aussi d'obtenir des nuances
20 puissantes et chromatiques (lumineuses) avec de faibles sélectivités et de bonnes ténacités vis à vis des agents chimiques (shampooing, permanentes ...) ou naturels (lumière, transpiration ...) tout en apportant aux cheveux de bonnes propriétés cosmétiques, si on introduit (i) soit dans la composition contenant le ou les colorants d'oxydation et éventuellement le ou les coupleurs [ou composition
25 A], soit (ii) dans la composition oxydante [ou composition B], ou (iii) dans les deux compositions à la fois, une quantité efficace d'un polymère à squelette aminoplaste-éther.

30 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a ainsi pour but une composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines, telles

qu les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, qui est caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther.

Un autre objet de l'invention porte sur une composition prête à l'emploi pour la teinture des fibres kératiniques qui contient au moins un colorant d'oxydation et au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther et un agent oxydant.

Par composition prête à l'emploi, on entend au sens de l'invention, toute composition destinée à être appliquée immédiatement sur les fibres kératiniques.

10 L'invention vise également un procédé de teinture des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, consistant à appliquer sur les fibres au moins une composition A contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide, à l'aide d'une composition B contenant au moins un agent oxydant qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la composition A ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther étant présent dans la composition A ou dans la composition B ou dans chacune des compositions A et B.

20

L'invention a également pour objet des dispositifs de teinture ou « kits » à plusieurs compartiments.

Un dispositif à 2 compartiments selon l'invention comprend un compartiment renfermant une composition A1 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, et un autre compartiment renfermant une composition B1 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, le polymère à squelette aminoplaste-éther étant présent dans la composition A1 ou la composition B1, ou dans chacune des compositions A1 et B1.

30

Un autre dispositif, à 3 compartiments selon l'invention, comprend un premier compartiment renfermant une composition A2 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, un deuxième

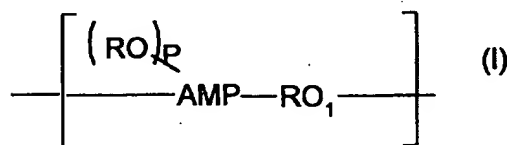
- compartiment renfermant une composition B2 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins un agent oxydant, et un troisième compartiment renfermant une composition C contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther, la
- 5 composition A2 et/ou la composition B2 pouvant également contenir un polymère à squelette aminoplaste-éther.

- Mais d'autres caractéristiques, aspects, objets et avantages de l'invention
- 10 apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Par aminoplaste-éther, on entend au sens de la présente invention, tout produit issu de la condensation d'un aldéhyde avec une amine ou un amide.

- 15 Par aminoplaste-éther, on entend aussi au sens de la présente invention, toute unité structurale formée d'un résidu aminoplaste et d'un résidu hydrocarboné divalent lié au résidu aminoplaste par une liaison éther.

- Les polymères à squelette aminoplaste-éther utilisés selon l'invention, sont
- 20 choisis de préférence parmi ceux contenant au moins un motif de structure (I) suivante :



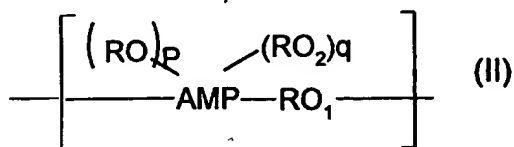
dans laquelle :

- 25 -AMP est un résidu aminoplaste avec unités alkylènes,
 -R désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyl C₁C₄ ou un radical acyle C₁C₄,
 -RO₁ est un résidu alkylèneoxy divalent,

-p désigne un nombre entier positif,

le ou les groupements OR étant liés aux unit's alkylènes du résidu AMP.

De préférence, les polymères à squelette aminoplaste-éther sont choisis parmi ceux contenant au moins un motif de structure (II) suivante :



5

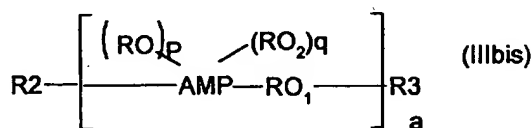
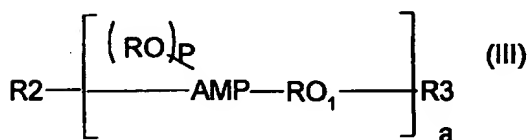
dans laquelle :

-AMP, R, RO₁ et p ont la même signification que précédemment,

- RO₂ est un groupe hydrophobe différent de RO lié à AMP via un hétéroatome et comprenant au moins deux atomes de carbone, et,

10 -q est un nombre entier positif.

Plus préférentiellement encore, les polymères de l'invention sont de formules (III) et (III)bis suivantes :



15

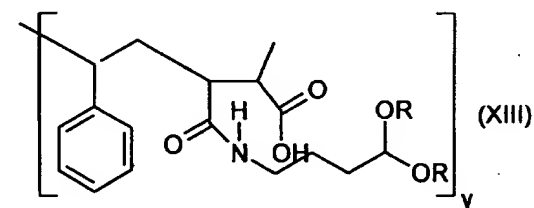
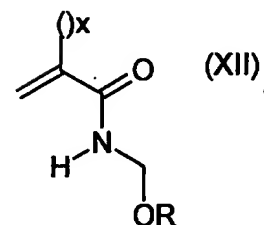
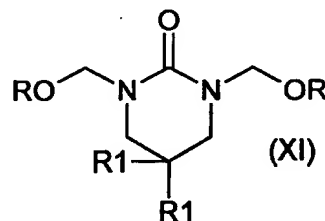
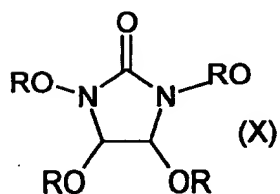
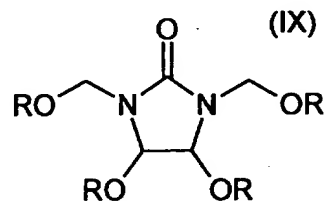
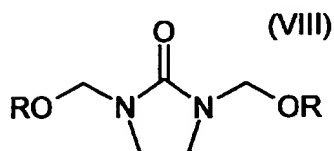
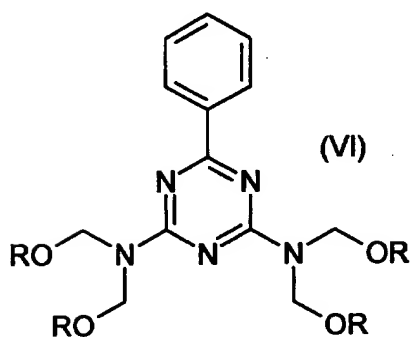
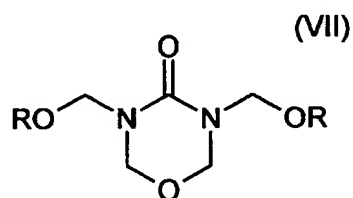
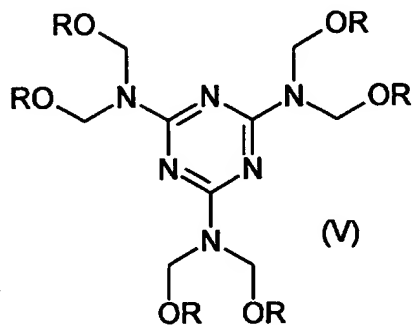
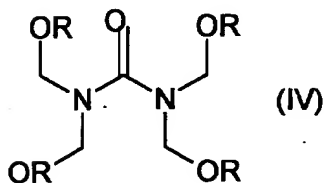
dans lesquelles :

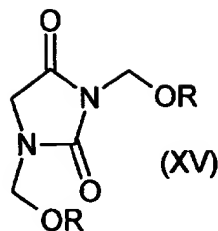
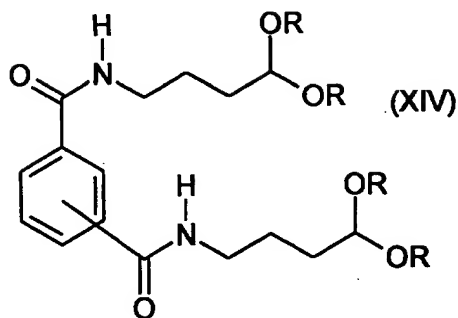
AMP, R, RO₁, RO₂, p et q ont la même signification que précédemment, R2 ou R3, identiques ou différents représentent un groupe terminal pouvant désigner un atome d'hydrogène, un groupement RO₁H, un groupement RO₂H, un

20 groupement AMP(OR)_p ou tout groupement monofonctionnel tel que alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alkylaryle, alkyloxyalkyle, aryloxyalkyle, cycloalkoxyalkyle,

a étant un nombre plus grand que 1 et de préférence plus grand que 2.

Les résidus aminoplastes porteurs de leurs groupements OR intégrés dans les polymères de l'invention peuvent être choisis de manière non limitative parmi les structures (IV) à (XV) suivantes :





dans lesquelles :

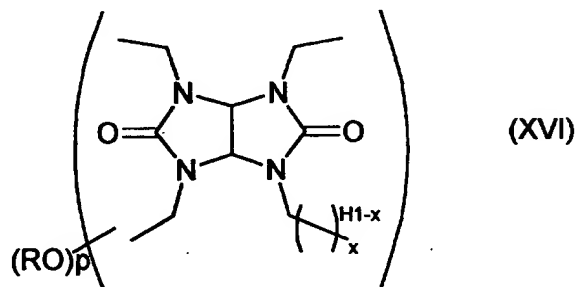
R a la même signification que précédemment,

R1 désigne alkyle C₁C₄,

5 y est un nombre au moins égal à 2,

x désigne 0 ou 1.

De préférence, le ou les résidus aminoplastes porteurs de leurs groupements OR sont choisis parmi ceux de structure (XVI) suivante :



10 dans laquelle R, p, et x ont les mêmes significations que précédemment.

Les résidus alkylèneoxy divalents sont de préférence ceux correspondants aux diols de formule générale (XVII) suivante :

HO-(ZO)_y-(Z1(Z2O)_w)_t-(Z'O)_{y'}-Z3OH (XVII),

15 y et y' étant des nombres allant de 0 à 1000,

t et w étant des nombres allant de 0 à 10,

Z, Z', Z2 et Z3 sont des radicaux alkylène en C₂C₄ et de préférence des radicaux -CH₂-CH(Z4)- et -CH₂-CH(Z4)-CH₂-,

Z1 étant un radical linéaire ou cyclique, ramifié ou non, aromatique ou non,

20 comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes et possédant de 1 à 40 atomes de carbone,

Z4 désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1C_4 ou un radical acyle en C_1C_3 tant entendu qu'au moins un des radicaux Z4 des radicaux Z, Z', Z2 et Z3 est différent de acyle.

De préférence Z4 désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

- 5 Encore plus préférentiellement $t=0$ et Z, Z' et Z3 désignent $-CH_2CH_2-$, et l'un au moins de y ou y' est différent de 0. Les composés de formule (XVII) sont alors des polyéthylèneglycols.

- 10 Les polymères aminoplaste éther de formule (I) selon l'invention sont en particulier décrits dans le brevet US 5 914 373 dont le contenu fait partie intégrante de l'invention.

- 15 Comme polymères à squelette aminoplaste-éther de formule (I), on peut en particulier citer les produits PURE-THIX L [PEG-180/Octoxynol-40/TMMG Copolymer (Nom INCI)], PURE-THIX M [PEG-180/Laureth-50/TMMG Copolymer (Nom INCI)], et PURE-THIX HH [Polyether-1 (Nom INCI)] vendus par la société SUD-CHEMIE.

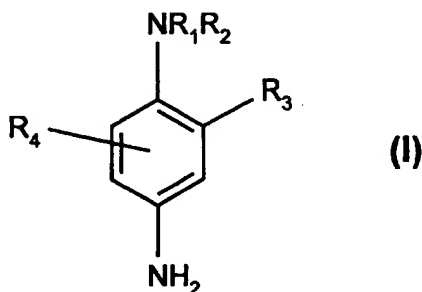
- 20 Les polymères à squelette aminoplaste-éther sont utilisés de préférence en une quantité pouvant varier d'environ 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition de teinture prête à l'emploi. Plus préférentiellement, cette quantité varie d'environ 0,1 à 5% en poids.

- 25 Les colorants d'oxydation utilisables selon l'invention sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

De préférence les compositions selon l'invention contiennent au moins une base d'oxydation.

- 30 Les bases d'oxydation utilisables dans le cadre de la présente invention sont choisies parmi celles classiquement connues en teinture d'oxydation, et parmi lesquelles on peut notamment citer les ortho- et para-phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- et para-aminophénols, les bases hétérocycliques suivantes ainsi que leurs sels d'addition avec un acide :

- (I) les paraphénylènediamines de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acid :



5 dans laquelle :

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;

10 R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté ;

15 R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4 , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , acétylaminoalcoxy en C_1-C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4 ,

20 R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

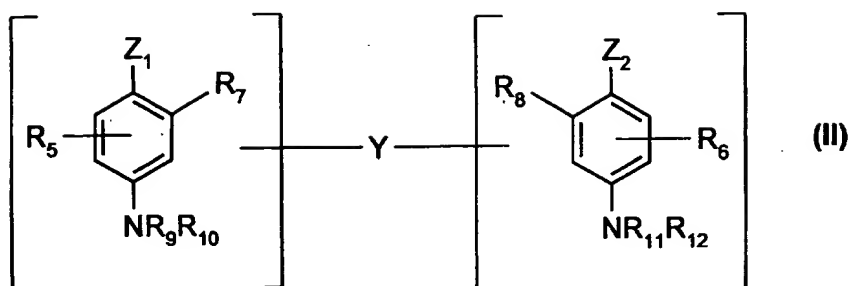
25 Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la

2,5-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl-paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-diéthyl-3-méthyl-aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 4-amino-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)-3-méthyl-aniline, la 5 4-amino-3-chloro-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)-aniline, la 2- β -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2-fluoro-paraphénylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl)-paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl-3-méthyl-paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 10 N-(β,γ -dihydroxypropyl)paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl)-paraphénylènediamine, la N-phényl-paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout 15 particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl-paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl-paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy-paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl-paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl-paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl-paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)-paraphénylènediamine, la 20 2-chloro-paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

-(II) Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

25 Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y ;
- 5 - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;
- 10 - R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- 15 étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

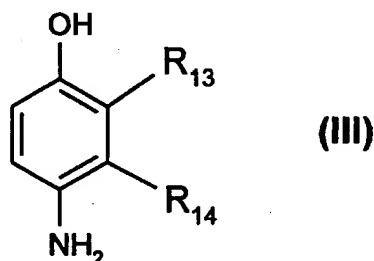
Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino,

3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

- (III) les para-aminophénols répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou aminoalkyle en C_1-C_4 , ou hydroxyalkyl(C_1-C_4)aminoalkyle en C_1-C_4 .

R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 , cyanoalkyle en C_1-C_4 ou alcoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4),

étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{13} ou R_{14} représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino-3-méthyl-phénol, le 4-amino-3-fluoro-phénol, le 4-amino-3-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthyl-phénol, le 4-amino-2-hydroxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-méthoxyméthyl-phénol, le 4-amino-2-aminométhyl-phénol, le 4-amino-2-(β -hydroxyéthyl-aminométhyl)-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

- (IV) les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans le cadre de la présente invention, sont notamment choisis parmi le 2-amino-phénol, le 2-amino-1-hydroxy-5-méthyl-benzène, le 2-amino-1-hydroxy-6-méthyl-benzène, le 5-acétamido-2-amino-phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

-(V) parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino-pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino-3-amino-pyridine, la 2,3-diamino-6-méthoxy-pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino-3-amino-6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino-pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme

20

la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy-5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut

25

citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-

30

(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5,N7,N7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels

d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés

5 décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-hydroxyéthyl-pyrazole, le 3,4-diamino-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino

10 1-méthyl-3-phényl-pyrazole, le 4-amino-1,3-diméthyl-5-hydrazino-pyrazole, le 1-benzyl-4,5-diamino-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-tert-butyl-1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-tert-butyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-(β -hydroxyéthyl)-3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-(4'-méthoxyphényl)-pyrazole, le 4,5-diamino-1-éthyl-3-

15 hydroxyméthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-méthyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-hydroxyméthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4,5-diamino-3-méthyl-1-isopropyl-pyrazole, le 4-amino-5-(2'-aminoéthyl)amino-1,3-diméthyl-pyrazole, le 3,4,5-triamino-pyrazole, le 1-méthyl-3,4,5-triamino-pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl-4-méthylamino-pyrazole, le 3,5-diamino-4-(β -hydroxyéthyl)amino

20 1-méthyl-pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon la présente invention, les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition de la composition A.

25 Les coupleurs utilisables dans le procédé de teinture selon l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des métaphénylènediamines, des métaaminophénols et des métadiphénols, les dérivés mono- ou poly-hydroxylés du naphthalène, le sésamol et ses dérivés et des composés hétérocycliques tels que par exemple les coupleurs indoliques, les

30 coupleurs indoliniques, les coupleurs pyridiniques et leurs sels d'addition avec un acide.

- Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le 2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 10 Lorsqu'ils sont présents, ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10% en poids environ du poids total de la composition A, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5% en poids environ.
- 15 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des bases d'oxydation et coupleurs sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.
- 20 La composition selon l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques, neutres, cationiques ou anioniques.
- 25 La composition A et/ou la composition B peuvent en outre plus particulièrement contenir, au moins un polymère substantif cationique ou amphotère.
- Au sens de la présente invention, l'expression "polymère cationique" désigne tout
- 30 polymère contenant des groupements cationiques et/ou des groupements ionisables en groupements cationiques.

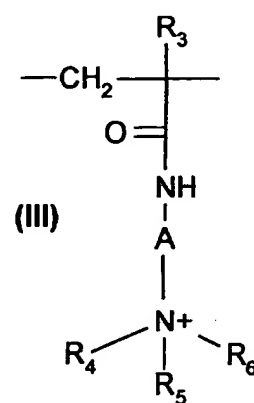
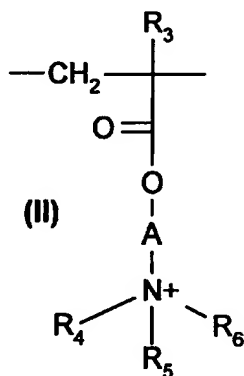
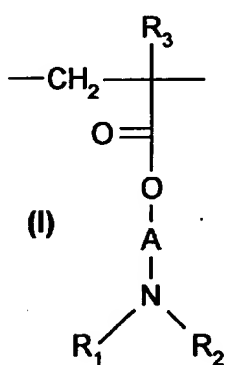
Les polymères cationiques utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi tous ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans la demande de brevet EP-A-337 354 et dans les brevets français FR-2 270 846, 2 383 660, 2 598 611, 2 470 596 et 2 519 863.

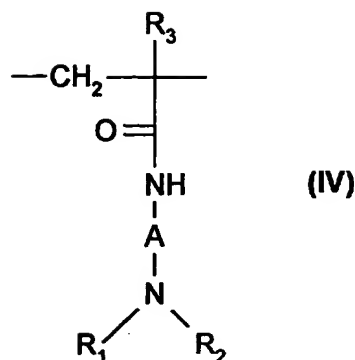
Les polymères cationiques préférés sont choisis parmi ceux qui contiennent des motifs comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Les polymères cationiques utilisés ont généralement une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 500 et $5 \cdot 10^6$ environ, et de préférence comprise entre 10^3 et $3 \cdot 10^6$ environ.

Parmi les polymères cationiques, on peut citer plus particulièrement les polymères du type polyamine, polyaminoamide et polyammonium quaternaire. Ce sont des produits connus. Ils sont notamment décrits dans les brevets français n° 2 505 348 ou 2 542 997. Parmi lesdits polymères, on peut citer :

(1) Les homopolymères ou copolymères dérivés d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et comportant au moins un des motifs de formules (I), (II), (III) ou (IV) suivantes:





dans lesquelles:

- R_3 , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène ou un radical CH_3 ;
- A, identiques ou différents, représentent un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence 2 ou 3 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalkyle de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R_4 , R_5 , R_6 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone ou un radical benzyle et de préférence un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone;
- R_1 et R_2 , identiques ou différents, représentent hydrogène ou un groupe alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone et de préférence méthyle ou éthyle;
- X désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique tel qu'un anion méthosulfate ou un halogénure tel que chlorure ou bromure.
- Les polymères de la famille (1) peuvent contenir en outre un ou plusieurs motifs dérivant de comonomères pouvant être choisis dans la famille des acrylamides, méthacrylamides, diacétones acrylamides, acrylamides et méthacrylamides substitués sur l'azote par des alkyles inférieurs ($\text{C}_1\text{-C}_4$), des acides acryliques ou méthacryliques ou leurs esters, des vinylactames tels que la vinylpyrrolidone ou le vinylcaprolactame, des esters vinyliques.
- Ainsi, parmi ces polymères de la famille (1), on peut citer :
- les copolymères d'acrylamide et de diméthylaminoéthyl méthacrylate quaternisé au sulfate de diméthyle ou avec un hologénure de diméthyle, tel que celui vendu sous la dénomination HERCOFLOC par la société HERCULES,

- les copolymères d'acrylamide et de chlorure de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium décrits par exemple dans la demande de brevet EP-A-080976 et vendus sous la dénomination BINA QUAT P 100 par la société CIBA GEIGY,
- le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxyéthyltriméthylammonium vendu sous la dénomination RETEN par la société HERCULES,
- les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non, tels que les produits vendus sous la dénomination "GAFQUAT" par la société ISP comme par exemple "GAFQUAT 734" ou "GAFQUAT 755" ou bien les produits dénommés "COPOLYMER 845, 958 et 937". Ces polymères sont décrits en détail dans les brevets français 2.077.143 et 2.393.573,
- les terpolymères méthacrylate de diméthyl amino éthyle/ vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone tel que le produit vendu sous la dénomination GAFFIX VC 713 par la société ISP,
- les copolymère vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine commercialisés notamment sous la dénomination STYLEZE CC 10 par ISP,
- et les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthylaminopropyle quaternisés tel que le produit vendu sous la dénomination "GAFQUAT HS 100" par la société ISP .

20

(2) Les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire décrits dans le brevet français 1 492 597, et en particulier les polymères commercialisés sous les dénominations "JR" (JR 400, JR 125, JR 30M) ou "LR" (LR 400, LR 30M) par la Société Union Carbide Corporation. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium .

(3) Les dérivés de cellulose cationiques tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment dans le brevet US 4 131 576, tels que les hydroxyalkyl celluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl- ou hydroxypropyl celluloses greffées notamment avec un sel de méthacryloyléthyl

30

triméthylammonium, de méthacrylmidopropyl triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium.

Les produits commercialisés répondant à cette définition sont plus particulièrement les produits vendus sous la dénomination "Celquat L 200" et
5 "Celquat H 100" par la Société National Starch.

(4) Les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3 589 578 et 4 031 307 tel que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes
10 de guar modifiées par un sel (par ex. chlorure) de 2,3-époxypropyl triméthylammonium.

De tels produits sont commercialisés notamment sous les dénominations commerciales de JAGUAR C13 S, JAGUAR C 15, JAGUAR C 17 ou JAGUAR C162 par la société MEYHALL.

15

(5) Les polymères constitués de motifs pipérazinyle et de radicaux divalents alkylène ou hydroxyalkylène à chaînes droites ou ramifiées, éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation et/ou de
20 quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.162.025 et 2.280.361.

(6) Les polyaminoamides solubles dans l'eau préparés en particulier par polycondensation d'un composé acide avec une polyamine ; ces
25 polyaminoamides peuvent être réticulés par une épihalohydrine, un diépoxyde, un dianhydride, un dianhydride non saturé, un dérivé bis-insaturé, une bis-haloalohydrine, un bis-azétidinium, une bis-haloacyldiamine, un bis-halogénure d'alkyle ou encore par un oligomère résultant de la réaction d'un composé bifonctionnel réactif vis-à-vis d'une bis-haloalohydrine, d'un bis-azétidinium, d'une
30 bis-haloacyldiamine, d'un bis-halogénure d'alkyle, d'une épilhalohydrine, d'un diépoxyde ou d'un dérivé bis-insaturé ; l'agent réticulant étant utilisé dans des proportions allant de 0,025 à 0,35 mole par groupement amine du polyaminoamide ; ces polyaminoamides peuvent être alcoylés ou s'ils comportent

une ou plusieurs fonctions amines tertiaires, quaternisées. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets français 2.252.840 et 2.368.508 .

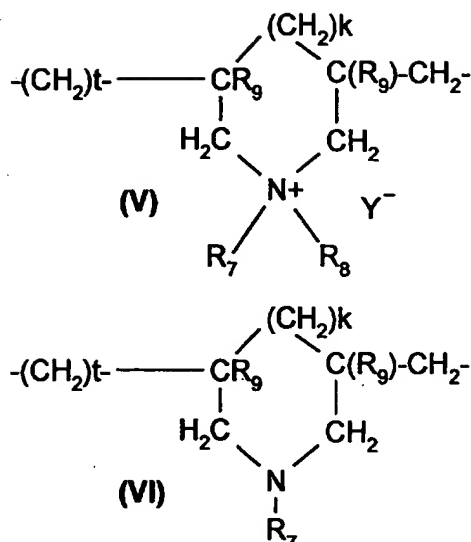
- (7) Les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalcoylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipique-diacoylaminohydroxyalcoyldialoylène triamine dans lesquels le radical alcoyle comporte de 1 à 4 atomes de carbone et désigne de préférence méthyle, éthyle, propyle. De tels polymères sont notamment décrits dans le brevet français 1.583.363.

Parmi ces dérivés, on peut citer plus particulièrement les polymères acide adipique/diméthylaminohydroxypropyl/diéthylène triamine vendus sous la dénomination "Cartaretine F, F4 ou F8" par la société Sandoz.

- (8) Les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés ayant de 3 à 8 atomes de carbone. Le rapport molaire entre le polyalkylène polyamine et l'acide dicarboxylique étant compris entre 0,8 : 1 et 1,4 : 1; le polyaminoamide en résultant étant amené à réagir avec l'épichlorhydrine dans un rapport molaire d'épichlorhydrine par rapport au groupement amine secondaire du polyaminoamide compris entre 0,5 : 1 et 1,8 : 1. De tels polymères sont notamment décrits dans les brevets américains 3.227.615 et 2.961.347.

- Des polymères de ce type sont en particulier commercialisés sous la dénomination "Hercosett 57" par la société Hercules Inc. ou bien sous la dénomination de "PD 170" ou "Delsette 101" par la société Hercules dans le cas du copolymère d'acide adipique/époxypropyl/diéthylène-triamine.

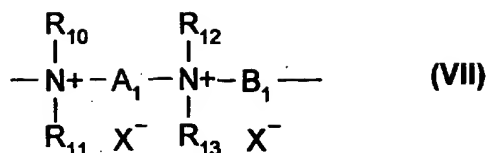
- (9) Les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium tels que les homopolymères ou copolymères comportant comme constituant principal de la chaîne des motifs répondant aux formules (V) ou (VI) :



formules dans lesquelles k et t sont égaux à 0 ou 1, la somme k + t étant égale à 1 ; R₉ désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ; R₇ et R₈, indépendamment l'un de l'autre, désignent un groupement alkyle ayant de 1 à 22 atomes de carbone, un groupement hydroxyalkyle dans lequel le groupement alkyle a de préférence 1 à 5 atomes de carbone, un groupement amidoalkyle inférieur (C₁-C₄), ou R₇ et R₈ peuvent désigner conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, des groupement hétérocycliques, tels que pipéridinyle ou morpholinyne ; R₇ et R₈ indépendamment l'un de l'autre désignent de préférence un groupement alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y⁻ est un anion tel que bromure, chlorure, acétate, borate, citrate, tartrate, bisulfate, bisulfite, sulfate, phosphate. Ces polymères sont notamment décrits dans le brevet français 2.080.759 et dans son certificat d'addition 2.190.406.

Parmi les polymères définis ci-dessus, on peut citer plus particulièrement l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium vendu sous la dénomination "Merquat 100" par la société Calgon (et ses homologues de faible masse moléculaire moyenne en poids) et les copolymères de chlorure de diallyldiméthylammonium et d'acrylamide commercialisés sous la dénomination "MERQUAT 550".

(10) Le polymère de diammonium quaternaire contenant des motifs récurrents répondant à la formule :



formule (VII) dans laquelle :

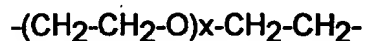
- R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des radicaux aliphatiques, alicycliques, ou arylaliphatiques contenant de 1 à 20 atomes de carbone ou des radicaux hydroxyalkylaliphatiques inférieurs, ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃, ensemble ou séparément, constituent avec les atomes d'azote auxquels ils sont rattachés des hétérocycles contenant éventuellement un second hétéroatome autre que l'azote ou bien R₁₀, R₁₁, R₁₂ et R₁₃ représentent un radical alkyle en C₁-C₆ linéaire ou ramifié substitué par un groupement nitrile, ester, acyle, amide ou -CO-O- R₁₄-D ou -CO-NH- R₁₄-D où R₁₄ est un alkylène et D un groupement ammonium quaternaire ;

- A₁ et B₁ représentent des groupements polyméthyléniques contenant de 2 à 20 atomes de carbone pouvant être linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés, et pouvant contenir, liés à ou intercalés dans la chaîne principale, un ou plusieurs cycles aromatiques, ou un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou des groupements sulfoxyde, sulfone, disulfure, amino, alkylamino, hydroxyle, ammonium quaternaire, uréido, amide ou ester, et

X⁻ désigne un anion dérivé d'un acide minéral ou organique;

- A₁, R₁₀ et R₁₂ peuvent former avec les deux atomes d'azote auxquels ils sont rattachés un cycle pipérazinique ; en outre si A₁ désigne un radical alkylène ou hydroxyalkylène linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, B₁ peut également désigner un groupement -(CH₂)_n-CO-D-OC-(CH₂)_n- dans lequel D désigne :

- a) un reste de glycol de formule : -O-Z-O-, où Z désigne un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié ou un groupement répondant à l'une des formules suivantes :



- où x et y désignent un nombre entier de 1 à 4, représentant un degré de polymérisation défini et unique ou un nombre quelconque de 1 à 4 représentant un degré de polymérisation moyen ;

- b) un rest de diamine bis-secondair tel qu'un dérivé de pipérazin ;
 c) un rest d diamine bis-primaire de formule : $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$, où Y d' sign
 un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, ou bien le radical bivalent



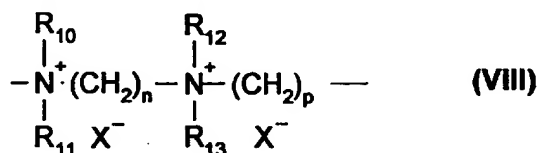
- 5 d) un groupement uréylène de formule : $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$.

De préférence, X^- est un anion tel que le chlorure ou le bromure.

Ces polymères ont une masse moléculaire moyenne en nombre généralement comprise entre 1000 et 100000.

- Des polymères de ce type sont notamment décrits dans les brevets français
 10 2.320.330, 2.270.846, 2.316.271, 2.336.434 et 2.413.907 et les brevets US
 2.273.780, 2.375.853, 2.388.614, 2.454.547, 3.206.462, 2.261.002, 2.271.378,
 3.874.870, 4.001.432, 3.929.990, 3.966.904, 4.005.193, 4.025.617, 4.025.627,
 4.025.653, 4.026.945 et 4.027.020.

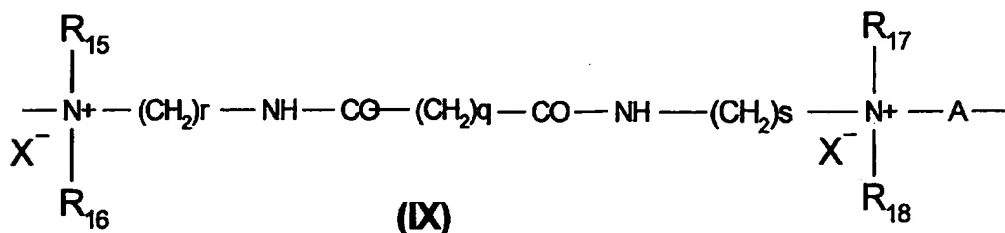
- 15 On peut utiliser plus particulièrement les polymères qui sont constitués de motifs récurrents répondant à la formule (VIII) suivante:



- dans laquelle R_{10} , R_{11} , R_{12} et R_{13} , identiques ou différents, désignent un
 radical alkyle ou hydroxyalkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone environ, n et p
 20 sont des nombres entiers variant de 2 à 20 environ et, X^- est un anion dérivé d'un
 acide minéral ou organique.

(11) Les polymères de polyammonium quaternaire constitués de motifs de
 formule (IX) :

25



formule dans laquelle :

R₁₅, R₁₆, R₁₇ et R₁₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, éthyle, propyle, β-hydroxyéthyle, β-hydroxypropyle ou -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_pOH, où p est égal à 0 ou à un nombre

5 entier compris entre 1 et 6,

sous réserve que R₁₅, R₁₆, R₁₇ et R₁₈ ne représentent pas simultanément un atome d'hydrogène,

r et s, identiques ou différents, sont des nombres entiers compris entre 1 et 6,

q est égal à 0 ou à un nombre entier compris entre 1 et 34,

10 X désigne un atome d'halogène,

A désigne un radical d'un dihalogénure ou représente de préférence -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-.

De tels composés sont notamment décrits dans la demande de brevet EP-A-122

15 324.

Parmi eux, on peut par exemple citer, les produits "Mirapol A 15", "Mirapol AD1", "Mirapol AZ1" et "Mirapol 175" vendus par la société Miranol.

20 (12) Les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole tels que par exemple les produits commercialisés sous les dénominations Luviquat FC 905, FC 550 et FC 370 par la société B.A.S.F.

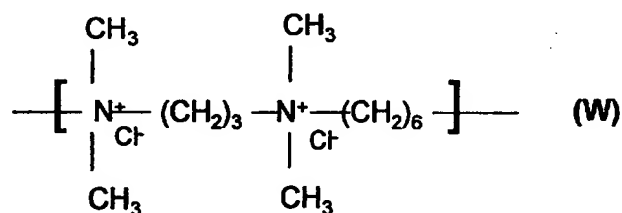
(13) Les polyamines comme le Polyquart H vendu par HENKEL, référencé sous le
25 nom de "POLYETHYLENEGLYCOL (15) TALLOW POLYAMINE" dans le dictionnaire CTFA.

(14) Les polymères réticulés de sels de méthacryloyloxyalkyl(C₁-C₄) trialkyl(C₁-C₄)ammonium tels que les polymères obtenus par homopolymérisation du
30 diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, ou par copolymérisation d l'acrylamide avec le diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la copolymérisation étant suivie

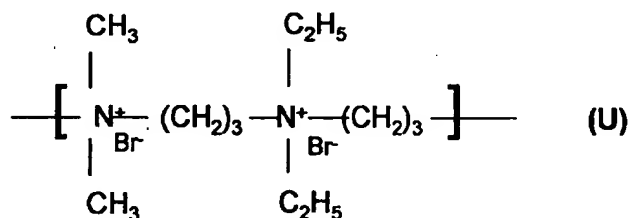
d'un réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50 % en poids dudit copolymère
 5 dans de l'huile minérale. Cette dispersion est commercialisée sous le nom de "SALCARE® SC 92" par la Société ALLIED COLLOIDS. On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50 % en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide. Ces dispersions sont commercialisées
 10 sous les noms de "SALCARE® SC 95" et "SALCARE® SC 96" par la Société ALLIED COLLOIDS.

D'autres polymères cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères
 15 contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Parmi tous les polymères cationiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre de
 20 la présente invention, on préfère mettre en oeuvre les polymères des familles (1), (9), (10) (11) et (14) et encore plus préférentiellement les polymères de formules (W) et (U) suivantes :



25



La concentration en polymère cationique dans les compositions selon la présente invention peut varier de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,05 à 5% et plus préférentiellement encore de 0,1 à 3%.

Les polymères amphotères utilisables conformément à la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères comportant des motifs K et M répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques, ou bien K et M peuvent désigner des groupements dérivant de monomères zwitterioniques de carboxybétaïnes ou de sulfobétaïnes; K et M peuvent également désigner une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène α,β -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a été amené à réagir avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères filmogènes amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés sont choisis parmi les polymères suivants :

(1) Les polymères résultant de la copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide α -chloracrylique, et d'un monomère basique dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkylaminoalkylméthacrylate et acrylate, les dialkylaminoalkylméthacrylamide et acrylamide. De tels composés sont décrits dans le brevet américain n° 3 836 537. On peut également citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamidopropyl triméthyl

ammonium vendu sous la dénomination POLYQUART KE 3033 par la Société HENKEL.

5 Le composé vinylique peut être également un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de diéthylallylammonium. Les copolymères d'acide acrylique et de ce dernier monomère sont proposés sous les appellations MERQUAT 280, MERQUAT 295 et MERQUAT PLUS 3330 par la société CALGON.

(2) Les polymères comportant des motifs dérivant :

- a) d'au moins un monomère choisi parmi les acrylamides ou les
10 méthacrylamides substitués sur l'azote par un radical alkyle,
- b) d'au moins un comonomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques réactifs, et
- c) d'au moins un comonomère basique tel que des esters à
substituants amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides
15 acrylique et méthacrylique et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylaminoéthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

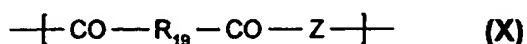
Les acrylamides ou méthacrylamides N-substitués plus particulièrement préférés selon l'invention sont les groupements dont les radicaux alkyle contiennent de 2 à 12 atomes de carbone et plus particulièrement le N-éthylacrylamide, le N-
20 tertio-butyl-acrylamide, le N-tertio-octyl-acrylamide, le N-octylacrylamide, le N-décylacrylamide, le N-dodécylacrylamide ainsi que les méthacrylamides correspondants.

Les comonomères acides sont choisis plus particulièrement parmi les acides acrylique, méthacrylique, crotonique, itaconique, maléique, fumarique ainsi que
25 les monoesters d'alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone des acides ou des anhydrides maléique ou fumarique.

Les comonomères basiques préférés sont des méthacrylates d'aminoéthyle, de butyl aminoéthyle, de N,N'-diméthylaminoéthyle, de N-tertio-butylaminoéthyle.

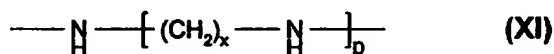
On utilise particulièrement les copolymères dont la dénomination CTFA (4ème
30 Ed., 1991) est Octylacrylamide/acrylates/butylaminoéthylmethacrylate copolymer tels que les produits vendus sous la dénomination AMPHOMER ou LOVOCRYL 47 par la société NATIONAL STARCH.

(3) Les polyaminoamides réticulés et alcoylés partiellement ou totalement d'rivant d polyaminoamides de formule générale :



dans laquelle R_{1g} représente un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé, d'un acide aliphatique mono ou dicarboxylique à double liaison éthylénique, d'un ester d'un alcanol inférieur ayant 1 à 6 atomes de carbone de ces acides ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un quelconque desdits acides avec une amine bis primaire ou bis secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylène-polyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire et de préférence représente :

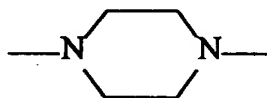
a) dans les proportions de 60 à 100 moles %, le radical



où x=2 et p=2 ou 3, ou bien x=3 et p=2

ce radical dérivant de la diéthylène triamine, de la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine;

b) dans les proportions de 0 à 40 moles % le radical (XI) ci-dessus, dans lequel x=2 et p=1 et qui dérive de l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine :



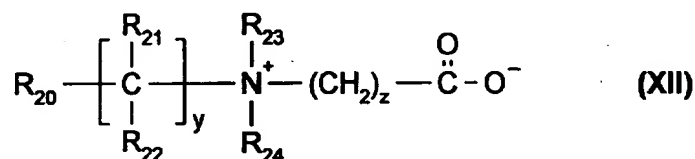
c) dans les proportions de 0 à 20 moles % le radical -NH-(CH₂)₆-NH- dérivant de l'hexaméthylènediamine, ces polyaminoamines étant réticulées par addition d'un agent réticulant bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, au moyen de 0,025 à 0,35 mole d'agent réticulant par groupement amine du polyaminoamide et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels.

Les acides carboxyliques saturés sont choisis de préférence parmi les acides ayant 6 à 10 atomes de carbone tels que l'acide adipique, triméthyl-2,2,4-adipique

et triméthyl-2,4,4-adipiqu , téréphtalique, les acides à double liaison ' thylénique comm par xemple les acides acrylique, méthacrylique, itaconique.

Les alcanes sultones utilisées dans l'alcoylation sont de préférence la propane ou la butane sultone, les sels des agents d'alcoylation sont de préférence les sels de sodium ou de potassium.

(4) Les polymères comportant des motifs zwitterioniques de formule :

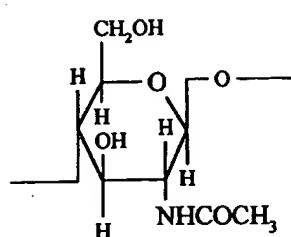


dans laquelle R_{20} désigne un groupement insaturé polymérisable tel qu'un groupement acrylate, méthacrylate, acrylamide ou méthacrylamide, y et z 10 représentent un nombre entier de 1 à 3, R_{21} et R_{22} représentent un atome d'hydrogène, méthyle, éthyle ou propyle, R_{23} et R_{24} représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle de telle façon que la somme des atomes de carbone dans R_{23} et R_{24} ne dépasse pas 10.

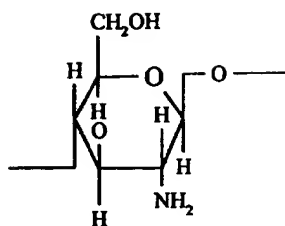
Les polymères comprenant de telles unités peuvent également comporter des motifs dérivés de monomères non zwitterioniques tels que l'acrylate ou le 15 méthacrylate de diméthyl ou diéthylaminoéthyle ou des alkyle acrylates ou méthacrylates, des acrylamides ou méthacrylamides ou l'acétate de vinyle.

A titre d'exemple, on peut citer le copolymère de méthacrylate de méthyle / diméthyl-carboxyméthylammonio-éthylméthacrylate de méthyle tel que le produit 20 vendu sous la dénomination DIAFORMER Z301 par la société SANDOZ.

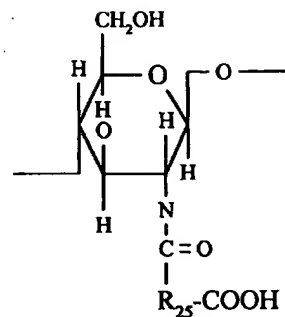
(5) les polymères dérivés du chitosane comportant des motifs monomères répondant aux formules (XIII), (XIV), (XV) suivantes :



(XIII)

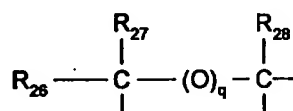


(XIV)



(XV)

- le motif (XIII) étant présent dans des proportions comprises entre 0 et 30%, le motif (XIV) dans des proportions comprises entre 5 et 50% et le motif F dans des proportions comprises entre 30 et 90%, étant entendu que dans ce motif (XV), R₂₅ représente un radical de formule :

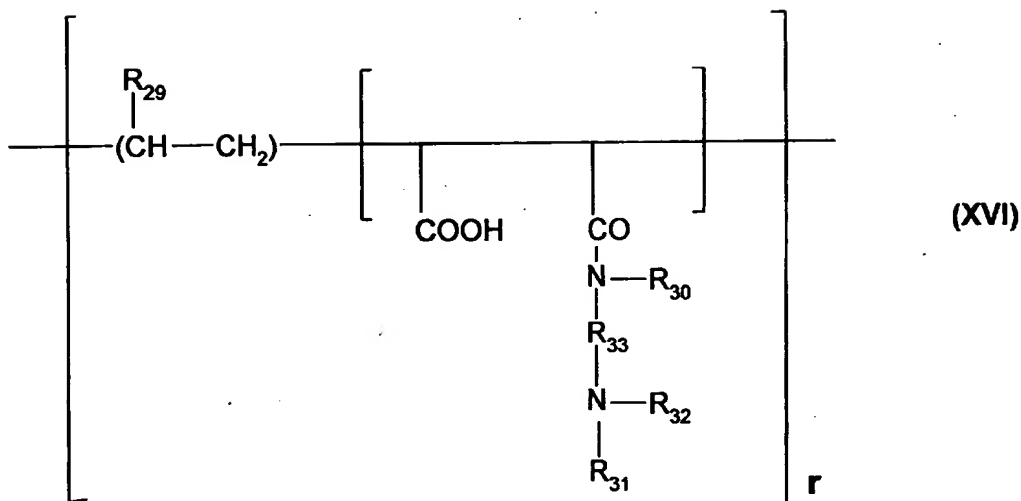


dans laquelle

- si $q=0$, R₂₆, R₂₇ et R₂₈, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un reste méthyle, hydroxyle, acétoxy ou amino, un reste monoalcoylamine ou un reste dialcoylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alcoylthio, sulfonique, un reste alcoylthio dont le groupe alcoyle porte un reste amino, l'un au moins des radicaux R₂₆, R₂₇ et R₂₈ étant dans ce cas un atome d'hydrogène ;
- ou si $q=1$, R₂₆, R₂₇ et R₂₈ représentent chacun un atome d'hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides.

(6) Les polymères dérivés de la N-carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane vendu sous la dénomination "EVALSAN" par la société JAN DEKKER.

- (7) Les polymères répondant à la formule générale (XI) tels que ceux décrits par exemple dans le brevet français 1 400 366 :



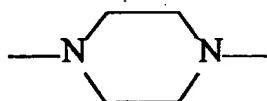
- dans laquelle R_{29} représente un atome d'hydrogène, un radical CH_3O , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, phényle, R_{30} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{31} désigne l'hydrogène ou un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle, R_{32} désigne un radical alkyle inférieur tel que méthyle, éthyle ou un radical répondant à la formule : $-R_{33}-\text{N}(\text{R}_{31})_2$, R_{33} représentant un groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, R_{31} ayant les significations mentionnées ci-dessus, ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone.

(8) Des polymères amphotères du type -D-X-D-X- choisis parmi:

a) les polymères obtenus par action de l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule :



où D désigne un radical



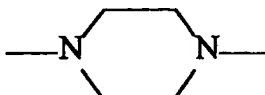
- où X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale non substituée ou

substituée par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, 5 alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, imide, alcool, ester et/ou uréthane ;

b) les polymères de formule :



où D désigne un radical



10

et X désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant 15 un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne alkyle interrompue éventuellement par un atome d'oxygène et comportant obligatoirement une ou plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs fonctions hydroxyle et bétainisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude.

20

(9) Les copolymères alkyl(C₁-C₅)vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semiamidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthylaminopropylamine ou par semiestérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

25

Les polymères amphotères particulièrement préférés selon l'invention sont ceux de la famille (1).

Selon l'invention, le ou les polymères amphotères peuvent représenter de 0,01 % à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % à 5 % en poids, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.

- 5 Les compositions de l'invention comprennent de préférence un ou plusieurs tensioactifs.

Le ou les tensioactifs peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

10

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

15

A titre d'exemple de tensio-actifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants :

- 20 les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates, α -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkyl(C₆-C₂₄) sulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) éthersulfosuccinates, les alkyl(C₆-C₂₄) amidesulfosuccinates ; les alkyl(C₆-C₂₄)
- 25 sulfoacétates ; les acyl(C₆-C₂₄) sarcosinates et les acyl(C₆-C₂₄) glutamates. On peut également utiliser les esters d'alkyl(C₆-C₂₄)polyglycosides carboxyliques tels que les alkylglucoside citrates, les alkylpolyglycoside tartrate et les alkylpolyglycoside sulfosuccinates., les alkylsulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces
- 30 différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique,

- stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyl comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser les acides d'alkyl D galactosiduroniques et leurs sels, les acides alkyl (C_6-C_{24}) éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24})aryl éther carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl(C_6-C_{24}) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'alkylène en particulier d'éthylène, et leurs mélanges.
- 10 Les tensioactifs anioniques comportant un groupement carboxylique sont particulièrement préférés.

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

- 15 Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revet pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les
- 20 alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés, ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur
- 25 des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ;
- 30 les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl ($C_{10}-C_{14}$) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholin. On notera que les alkylpolyglycosides constituent

des tensio-actifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwitterionique(s) :

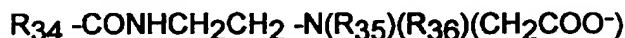
5

Les agents tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, dont la nature ne revet pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) ; on peut citer encore les alkyl (C₈-C₂₀) bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) bétaïnes ou les alkyl (C₈-C₂₀) amidoalkyl (C₁-C₆) sulfobétaïnes.

15

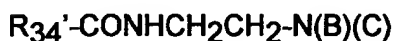
Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2 528 378 et US-2 781 354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxyglycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :

20



dans laquelle : R₃₄ désigne un radical alkyle d'un acide R₃₄-COOH présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle, R₃₅ désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et R₃₆ un groupement carboxyméthyle ;

25 et



dans laquelle :

B représente -CH₂CH₂OX', C représente -(CH₂)_z-Y', avec z = 1 ou 2,

X' désigne le groupement -CH₂CH₂-COOH ou un atome d'hydrogène

30 Y' désigne -COOH ou le radical -CH₂ - CHOH - SO₃H

R₃₄' désigne un radical alkyle d'un acide R₃₇ -COOH présent dans l'huile de coprah ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en C₇, C₉, C₁₁ ou C₁₃, un radical alkyle en C₁₇ et sa forme iso, un radical C₁₇ insaturé.

- 5 Ces composés sont classés dans le dictionnaire CTFA, 5ème édition, 1993, sous les dénominations Disodium Cocoamphodiacetate, Disodium Lauroamphodiacetate, Disodium Caprylamphodiacetate, Disodium Capryloamphodiacetate, Disodium Cocoamphodipropionate, Disodium Lauroamphodipropionate, Disodium Caprylamphodipropionate, Disodium Capryloamphodipropionate, Lauroamphodipropionic acid, Cocoamphodipropionic acid.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphodiacetate commercialisé sous la dénomination commerciale MIRANOL® C2M concentré par la société RHODIA CHIMIE.

15 (iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les
20 bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialalkylbenzylammonium, de trialalkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

- 25 Les quantités d'agents tensioactifs présents dans la composition prête à l'emploi selon l'invention peuvent varier de 0,01 à 40% et de préférence de 0,1 à 30% du poids total de la composition.

- Les compositions selon l'invention peuvent également contenir d'autres agents d'ajustement de la rhéologie tels que les épaississants cellulosiques
30 (hydroxyéthylcellulose, hydroxypropylcellulose, carboxyméthylcellulose..), la gomme de guar et ses dérivés(hydroxypropylguar..), les gommes d'origine microbienne (gomme de xanthane, gomme de scléroglycane..), les épaississants synthétiques tels que les homopolymères réticulés d'acide acrylique ou d'acide

- acrylamidopropanesulfonique et les polymères associatifs ioniques ou non ioniques tels que les polymères commercialisés sous les appellations PEMULEN TR1 ou TR2 par la société GOODRICH, SALCARE SC90 par la société ALLIED COLLOIDS, ACULYN 22, 28, 33, 44, ou 46 par la société ROHM & HAAS et
- 5 ELFACOS T210 et T212 par la société AKZO.

Ces épaississants d'appoint peuvent représenter de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.

- 10 Le milieu de la composition approprié pour la teinture, est de préférence un milieu aqueux constitué par de l'eau et peut avantageusement contenir des solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, dont plus particulièrement, des alcools tels que l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, l'alcool benzylique, et l'alcool phényléthylique, ou des glycols ou éthers de glycol tels que, par exemple,
- 15 les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique d'éthylèneglycol, le propylèneglycol ou ses éthers tels que, par exemple, le monométhyléther de propylèneglycol, le butylèneglycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers de diéthylèneglycol comme par exemple, le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol, dans des concentrations comprises entre environ 0,5 et 20%
- 20 et, de préférence, entre environ 2 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

- La composition A peut encore contenir une quantité efficace d'autres agents, par ailleurs antérieurement connus en coloration d'oxydation, tels que divers
- 25 adjuvants usuels comme des séquestrants tel que l'EDTA et l'acide étidronique, des filtres UV, des cires, des silicones volatiles ou non, cycliques ou linéaires ou ramifiées, organomodifiées (notamment par des groupements amines) ou non, des conservateurs, des céramides, des pseudocéramides, des huiles végétales, minérales ou de synthèse, les vitamines ou provitamines comme le panthénol,
- 30 des opacifiants, etc....

Ladite composition peut également contenir des agents réducteurs ou antioxydants. Ceux-ci peuvent être choisis en particulier parmi le sulfite de

sodium, l'acide thioglycolique, l'acide thiolactique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone, la 2-méthyl-hydroquinone, la ter-butyl-hydroquinone et l'acide homogentisique, et ils sont alors généralement présents dans des quantités allant d'environ 0,05 à 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

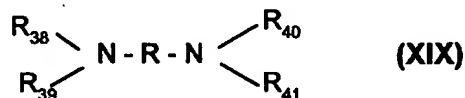
Dans la composition prête à l'emploi ou dans la composition B, l'agent oxydant est choisi de préférence parmi le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et les persulfates. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène est particulièrement préférée. Cet agent oxydant est avantageusement constitué par une solution d'eau oxygénée dont le titre peut varier, plus particulièrement, d'environ 1 à 40 volumes, et encore plus préférentiellement d'environ 5 à 40.

On peut également utiliser à titre d'agent oxydant une ou plusieurs enzymes d'oxydoréduction telles que les laccases, les peroxydases et les oxydoréductases à 2 électrons (telles que l'uricase), le cas échéant en présence de leur donneur ou cofacteur respectif.

Le pH de la composition prête à l'emploi et appliquée sur les fibres kératiniques [composition résultant du mélange de la composition tinctoriale A et de la composition oxydante B], est généralement compris entre les valeurs 4 et 11. Il est de préférence compris entre 6 et 10, et peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants bien connus de l'état de la technique en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et

triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines et les éthylènediamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (XIX) suivante :



5

dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₃₈, R₃₉, R₄₀ et R₄₁, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

10

Les agents acidifiants sont classiquement, à titre d'exemple, des acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, des acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, ou des acides sulfoniques.

15

Le procédé de teinture selon l'invention consiste, de préférence, à appliquer la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions A et B décrites ci-avant, sur les fibres kératiniques sèches ou humides, et à la laisser agir pendant un temps de pause variant, de préférence, de 1 à 60 minutes environ, et plus préférentiellement de 10 à 45 minutes environ, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampoing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

20

Une variante de ce procédé consiste à prendre une composition A' comprenant au moins un colorant d'oxydation mais sans aminoplaste-éther, une composition A'' contenant au moins un aminoplaste-éther, et à mélanger au moment de l'emploi ces compositions A', A'' avec la composition B, puis à appliquer et laisser agir le mélange obtenu comme précédemment.

25

Selon lesdits procédés, les compositions A, A' et/ou B peuvent contenir en outre au moins un polymère cationique ou amphotère et au moins un tensio-actif.

30

Un exemple concret illustrant l'invention est indiqué ci-après, sans pour autant présenter un caractère limitatif.

5 EXEMPLE :

On a préparé les compositions suivantes :

(quantités exprimées en grammes)

Composition oxydante :

	Alcool gras.....	2,3
10	Alcool gras oxyéthyléné.....	0,6
	Amide grasse.....	0,9
	Glycérine.....	0,5
	Peroxyde d'hydrogène.....	7,5
	parfum.....	qs
15	Eau déminéralisée.....	qsp..... 100

Composition colorante :

alcools gras oxyéthylénés.....	32,5
Acide oléique	2
Alcool oléique.....	1,8
Amide gras.....	4
Glycérine.....	3
Polymère cationique de formule (V) en solution à 60% dans l'eau.....	2
Merquat 280.....	2
Agent séquestrant.....	qs
Réducteur.....	qs
Ammoniaque (20% NH ₃).....	8
Paraphénylènediamine.....	0,324
2-méthyl 4-amino phénol	0,369
PURE-THIX-HH vendu par SUD CHEMIE	

(INCI=POLYETHER-1)	0,3 MA*
Eau.....qsp.....	100

MA* = Matière Active

- La composition colorante a été mélangée, au moment de l'emploi, dans un bol en plastique et pendant 2 minutes, à la composition oxydante donnée ci-dessus, à
- 5 raison de 1 partie de composition colorante pour 1,5 parties de composition oxydante.

On a appliqué le mélange obtenu sur des mèches de cheveux naturels à 90% de blancs et on a laissé poser 30 minutes.

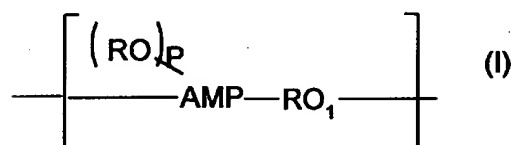
- On a ensuite rincé les mèches à l'eau, on les a lavées au shampoing standard, à
- 10 nouveau rincées à l'eau, puis séchées et démêlées.

Les cheveux ont été teints dans une nuance pourpre-rouge puissante.

REVENDICATIONS

1. Composition de teinture d'oxydation pour fibres kératiniques, en particulier pour fibres kératiniques humaines telles que les cheveux comprenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère épaississant à squelette aminoplaste-éther.

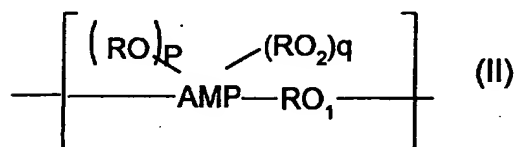
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le ou les polymères aminoplaste-éther sont choisis parmi ceux contenant au moins un motif de structure (I) suivante :



dans laquelle :

- AMP est un résidu aminoplaste avec unités alkylènes,
- R désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyl C₁C₄ ou un radical acyle C₁C₄,
- RO₁ est un résidu alkylèneoxy divalent,
- p désigne un nombre entier positif,
- le ou les groupements OR étant liés aux unités alkylènes du résidu AMP.

3. Composition selon les revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que le ou les polymères à squelette aminoplaste-éther sont choisis parmi ceux contenant au moins un motif de structure (II) suivante :

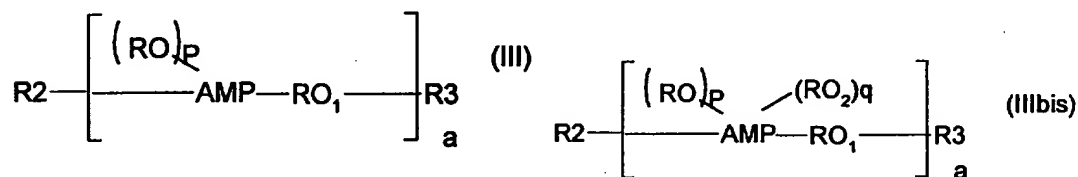


dans laquelle :

- AMP, R, RO₁ et p ont la même signification que dans la revendication 2,
- RO₂ est un groupe hydrophobe différent de RO lié à AMP via un hétéroatome et comprenant au moins deux atomes de carbone, et,
- q est un nombre entier positif.

5

4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le ou les polymères aminoplaste-éther sont choisis parmi les polymères de structure (III) ou (IIIbis) suivantes :



10 dans lesquelles :

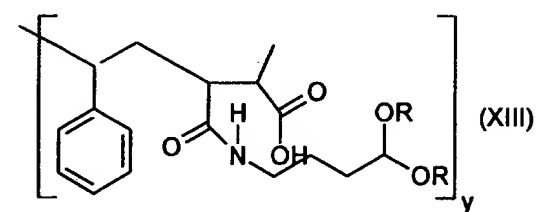
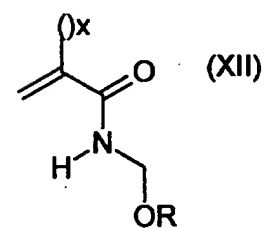
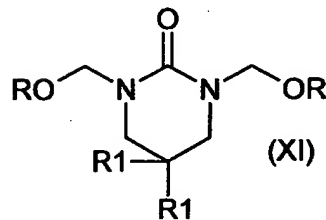
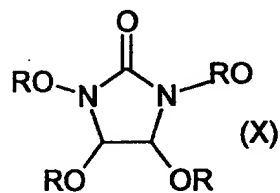
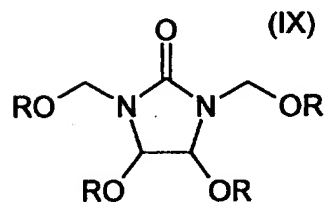
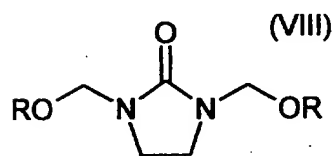
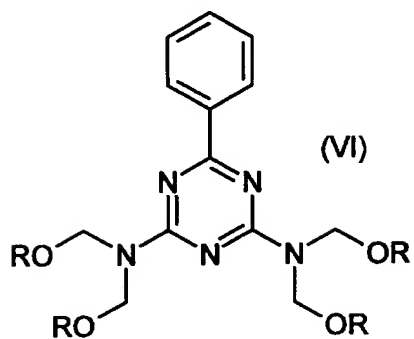
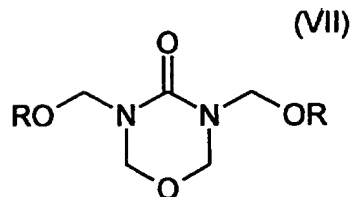
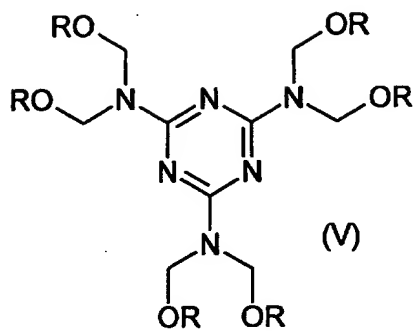
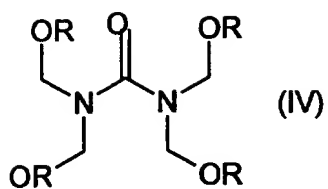
AMP, R, RO₁, RO₂, p et q ont la même signification que dans les revendications 2 et 3,

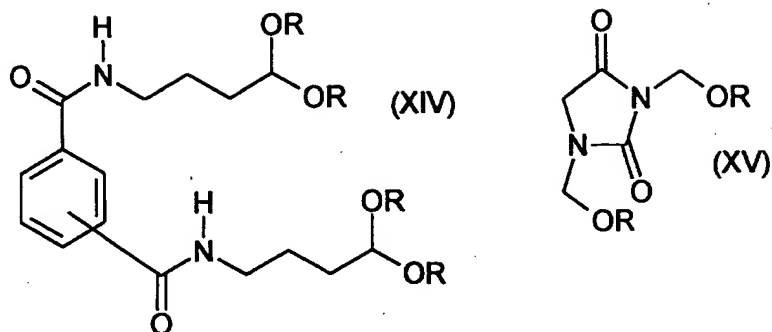
R2 ou R3, identiques ou différents représentent un groupe terminal pouvant désigner un atome d'hydrogène, un groupement RO₁H, un groupement RO₂H,

15 un groupement AMP(OR)_p ou tout groupement monofonctionnel tel que alkyle, cycloalkyle, aryle, aralkyle, alkylaryle, alkyloxyalkyle, aryloxyalkyle, cycloalkoxyalkyle,

a étant un nombre plus grand que 1 et de préférence plus grand que 2.

20 5. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait que les résidus aminoplastes porteurs de leurs groupements OR sont choisis parmi ceux de structures (IV) à (XV) suivantes :





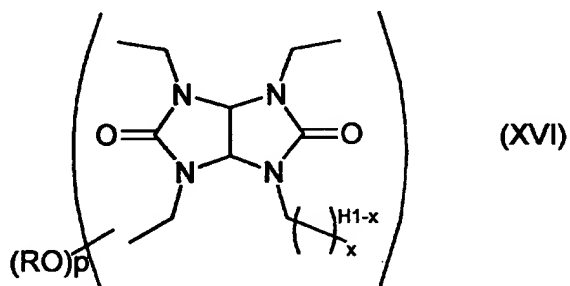
R ayant la même signification que dans la revendication 2,

R₁ désigne alkyle C₁C₄,

y est un nombre au moins égal à 2,

5 x désigne 0 ou 1.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée par le fait que les résidus aminoplastes porteurs de leurs groupements OR sont choisis parmi ceux de structure (XVI) suivante :



10

dans laquelle R, p, et x ont les mêmes significations que dans les revendications 2 et 5.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 6, caractérisée par le fait que les résidus alkylèneoxy sont ceux correspondants aux diols de formule générale (XVII) suivante :

15

HO-(ZO)_y-(Z₁(Z₂O)_w)_t-(Z'O)_{y'}-Z₃OH (XVII),

y et y' étant des nombres allant de 0 à 1000,

t et w étant des nombres allant de 0 à 10,

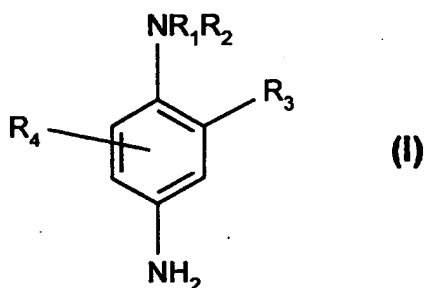
- Z, Z', Z2 et Z3 sont des radicaux alkylène en C_2C_4 et de préférence des radicaux $-CH_2-CH(Z_4)-$ et $-CH_2-CH(Z_4)-CH_2-$,
Z1 étant un radical linéaire ou cyclique, ramifié ou non, aromatique ou non, comportant ou non un ou plusieurs hétéroatomes et possédant de 1 à 40 atomes
5 de carbone,
Z4 désignant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1C_4 ou un radical acyle en C_1C_3 étant entendu qu'au moins un des radicaux Z4 des radicaux Z, Z', Z2 et Z3 est différent de acyle.
- 10 8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que le radical Z4 désigne un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.
9. Composition selon les revendications 7 et 8, caractérisée par le fait que $t=0$ et que Z, Z' et Z3 désignent $-CH_2CH_2-$, l'un au moins de y ou y' étant différent
15 de 0.
10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les polymères à squelette aminoplaste-éther sont choisis parmi les produits suivants :
- 20 PEG-180/Octoxynol-40/TMMG Copolymer,
PEG-180/Laureth-50/TMMG Copolymer,
Polyether-1.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée
25 par le fait que les polymères à squelette aminoplaste-éther sont utilisés en une quantité pouvant varier de 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les polymères à squelette aminoplaste-éther sont utilisés en une quantité pouvant
30 varier de 0,1 à 5% en poids du poids total de la composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le colorant d'oxydation est choisi parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

5 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins une base d'oxydation.

15 15. Composition selon les revendications 13 ou 14, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont choisies parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bases doubles, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les para-phénylènediamines sont choisies parmi les composés de structure (I) suivante :



15

dans laquelle :

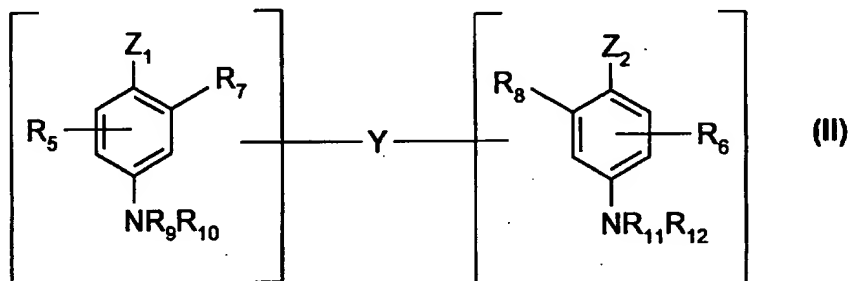
16 R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alkoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4), alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté, phényle ou
20 4'-aminophényle ;

R_2 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , alkoxy(C_1-C_4)alkyle(C_1-C_4) ou alkyle en C_1-C_4 substitué par un groupement azoté ;

25 R_3 représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en C_1-C_4 , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en C_1-C_4 ou hydroxyalcoxy en C_1-C_4 , acétylaminoalcoxy en C_1-C_4 , mésylaminoalcoxy en C_1-C_4 ou carbamoylaminoalcoxy en C_1-C_4 ,

R_4 représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 .

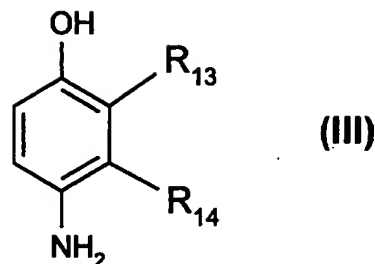
17. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les bases
5 doubles sont choisies parmi les composés de structure (II) suivante :



dans laquelle :

- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$
10 pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y ;
- le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes
de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou
plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que
des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un
15 ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;
- R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en
 C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en
 C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;
- R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome
20 d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;
étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras
de liaison Y par molécule.

18. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les
25 paraaminophénols sont choisis parmi les composés de structure (III) suivante :



dans laquelle :

R_{13} représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou aminoalkyle en C₁-C₄, ou hydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄.

R_{14} représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène tel que le fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, cyanoalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{13} ou R_{14} représente un atome d'hydrogène.

19. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques dont les pyrazolopyrimidines, les dérivés pyrazoliques.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

21. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 ou 21, caractérisée par le fait qu les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

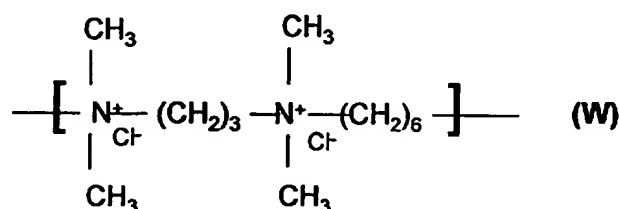
23. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 22, caractérisé par le fait qu les sels d'addition avec un acide des colorants d'oxydation sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.

5

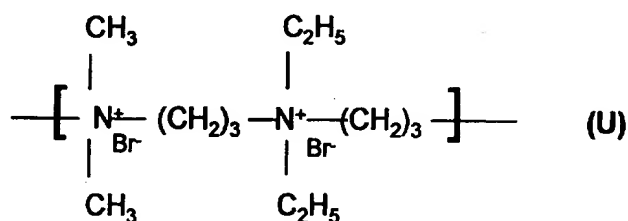
24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un polymère cationique ou amphotère.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (W) suivante :



27. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le polymère cationique est un polymère de polyammonium quaternaire constitué de motifs récurrents répondant à la formule (U) suivante :



28. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le polymère amphotère est un copolymère comprenant au moins comme monomères de l'acide acrylique et un sel de diméthylallylammonium.
- 5 29. Composition selon l'une quelconque des revendications 25 à 28, caractérisée par le fait que le ou les polymères cationiques ou amphotères représentent de 0,01 % à 10 %, de préférence de 0,05 % à 5 %, et encore plus préférentiellement de 0,1 % à 3 % en poids, du poids total de la composition.
- 10 30. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un tensioactif choisi parmi les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques ou amphotères.
31. Composition selon la revendication 30, caractérisée par le fait que les
15 tensioactifs représentent 0,01 à 40% et de préférence de 0,1 à 30% en poids, du poids total de la composition.
32. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un agent épaississant
20 additionnel.
33. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que l'agent épaississant additionnel est un dérivé de cellulose, un dérivé de guar, une gomme d'origine microbienne, un épaississant synthétique.
- 25 34. Composition selon les revendications 32 ou 33, caractérisée par le fait que le ou les agents épaississants additionnels représentent 0,01 à 10% en poids du poids total de la composition.
- 30 35. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un agent réducteur, dans des quantités allant de 0,05 à 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

36. Composition prête à l'emploi selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il contient en outre un agent oxydant.
- 5 37. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates ou ferricyanures de métaux alcalins, les persels, les enzymes d'oxydoréduction avec éventuellement leur donneur ou cofacteur respectif.
- 10 38. Composition selon la revendication 37, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est le peroxyde d'hydrogène.
39. Composition selon la revendication 38, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est une solution d'eau oxygénée dont le titre varie de 1 à 40 volumes.
- 15 40. Composition selon la revendication 36, caractérisée par le fait qu'elle possède un pH allant de 4 à 11.
41. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres
20 kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres au moins une composition A contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation, la couleur étant révélée à pH alcalin, neutre ou acide à l'aide d'une composition B contenant au moins un agent oxydant, qui est mélangée juste au moment de l'emploi à la
25 composition A ou qui est appliquée séquentiellement sans rinçage intermédiaire, au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther défini selon les revendications 1 à 12 étant présent dans la composition A ou dans la composition B ou dans chacune des compositions A et B.
- 30 42. Procédé selon la revendication 41, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir des compositions (A) et (B) décrites ci-avant, à la laisser agir pendant un temps de

paus variant de 1 à 60 minutes environ, et de préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

- 5 43. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres
kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'il consiste
à appliquer sur les fibres kératiniques sèches ou humides, la composition prête à
l'emploi, réalisée extemporanément au moment de l'emploi à partir d'une
composition A' comprenant au moins un colorant d'oxydation, mais sans polymère
10 à squelette aminoplaste-éther défini aux revendications 1-12, une autre
composition A'' contenant au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther
défini selon les revendications 1 à 12, et une composition oxydante B, à la laisser
agir pendant un temps de pause variant de 1 à 60 minutes environ, et de
préférence de 10 à 45 minutes, à rincer les fibres, puis éventuellement à les laver
15 au shampooing, puis à les rincer à nouveau, et à les sécher.

44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 41 à 42, caractérisé par
le fait que la composition A et/ou la composition B renferment en outre au moins
un polymère cationique ou amphotère et au moins un tensioactif.

20

45. Procédé selon la revendication 43, caractérisé par le fait que la composition
A' et/ou la composition B renferment en outre au moins un polymère cationique ou
amphotère et au moins un tensioactif.

- 25 46. Dispositif à 2 compartiments ou « Kit » pour la teinture des fibres
kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
cheveux, caractérisé par le fait qu'un compartiment renferme une composition A1
contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant
d'oxydation, et qu'un autre compartiment renferme une composition B1 contenant,
30 dans un milieu approprié pour la teinture, un agent oxydant, au moins un
polymère à squelette aminoplaste-éther défini selon les revendications 1-12 étant
présent dans la composition A1 ou la composition B1, ou dans chacune des
compositions A1 et B1.

47. Dispositif à 3 compartiments pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'un premier compartiment renferme une composition A2 contenant,
- 5 dans un milieu approprié pour la teinture, soit au moins un colorant d'oxydation, un deuxième compartiment renferme une composition B2 contenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins un agent oxydant, et un troisième compartiment renferme une composition C contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un polymère à squelette aminoplaste-éther défini aux
- 10 revendications 1-12, la composition A2 et/ou la composition B2 pouvant également contenir un polymère à squelette aminoplaste-éther défini aux revendications 1-12.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2802089

N° d'enregistrement
nationalFA 580235
FR 9915483

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 0 891 765 A (BRISTOL-MYERS SQUIBB) 20 janvier 1999 (1999-01-20) * page 6, ligne 56 - page 7, ligne 9; revendication 1; exemple 4 * -----	1	A61K7/13
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
11 octobre 2000		Glikman, J-F	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			